

Der Körper ist wie das Pyrazolon sowohl in Alkalien als auch in Säuren löslich. Das schwefelsaure Salz krystallisirt sehr schön in kleinen weissen Krystallen; das Natronsalz und das Kalisalz sind ausserordentlich leicht löslich und stark hygroskopisch.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

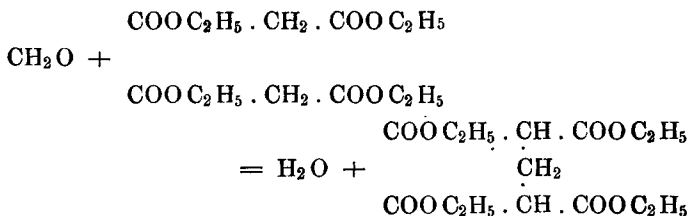
441. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor mehreren Monaten an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung über 1.5-Diketone werden schon früher an diesem Orte kurz erwähnte, Condensationen zahlreicher Körper vom Typus des Acetessigesters mit Aldehyden, unter Verwendung primärer oder secundärer Amine als Condensationsmittel, ausführlich besprochen.

Es hat sich gezeigt, dass auch der Malonsäureester mit Aldehyden unter den gleichen Bedingungen wie der Acetessigester reagirt:

Bringt man 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Malonsäureester und einer geringen Menge Diäthylamin oder Piperidin zusammen, so bildet sich unter Wasseraustritt Methylendimalonsäureester,



welcher in bekannter Weise in Glutarsäure übergeführt wurde.

Diese Darstellungsweise der Glutarsäure schliesst sich am meisten an die Methode von Komnenos¹⁾ an, nach welcher Malonsäureester und ein Aldehyd mittels Essigsäureanhydrid condensirt werden.

Für die Glutarsäure selbst giebt es eine grosse Zahl Darstellungsweisen, die ich hier indessen unerwähnt lasse. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass sie alle durch das im Folgenden näher beschriebene Darstellungsverfahren, sowohl an Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung, als auch in Bezug auf Ausbeute übertroffen werden dürften.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 145.

Methylendimalonsäureester.

32 g Malonsäureester werden mit 8 g 40 proc. wässriger Formaldehydlösung zusammengegeben und unter Kühlung mit Eiswasser 0.5 g Diäthylamin hinzugesetzt. Die Mischung lässt man im gut verschlossenen Gefässe 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt schliesslich zur Vollendung der Reaction noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Das im Laufe der Reaction sich abscheidende Wasser wird abgehoben und das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Ein vorheriges Trocknen des Oeles ist unnöthig, wenn man bei der Vacuumdestillation die Temperatur so lange nicht über 50° steigert, bis alles Wasser abdestillirt ist. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel findet beim späteren Ueberdestilliren des Oeles kein Stossen der Flüssigkeit statt, und es gehen unter 12 mm Druck bei $190\text{--}200^{\circ}$ 30 g (entsprechend 90 pCt. der Theorie) fast ganz reiner Methylendimalonsäureester über.

Durch nochmaliges Fractioniren erhält man den Ester völlig rein von $197\text{--}198^{\circ}$ Siedepunkt bei 15 mm Druck.

Glutarsäure.

Zur Ueberführung des Methylendimalonesters in Glutarsäure wurden 10 g desselben mit 10 g conc. wässriger Salzsäure, die mit 10 ccm Wasser verdünnt waren, 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Alsdann wurde zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Glutarsäure im Vacuum zwischen 185 und 195° bei 10 mm Druck überdestillirt. Um eine geringe Menge Anhydrid, welches sich bei der Destillation bildet, in Säure zurückzuverwandeln, erwärmt man das Destillat mit wenigen Tropfen Wasser. Krystallisirt man das Product dann aus Benzol um, so schmilzt es scharf bei $97\text{--}98^{\circ}$.

Aus 10 g Methylendimalonester erhält man 3 g (entsprechend 75 pCt. der Theorie) reine Glutarsäure.

Hrn. H. Paveck bin ich für die Ausarbeitung dieser Methode zu Danke verpflichtet. Gemeinschaftlich mit demselben habe ich Versuche in Angriff genommen, auch die Homologen der Glutarsäure auf diesem Wege darzustellen. Sobald die Versuche abgeschlossen sind, soll ausführlich darüber berichtet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.